



(19)

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 1 044 939 A1

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:  
18.10.2000 Bulletin 2000/42(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: C04B 16/06  
// (C04B16/06, 20:02, 20:10)

(21) Numéro de dépôt: 99201119.7

(22) Date de dépôt: 13.04.1999

(84) Etats contractants désignés:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Etats d'extension désignés:  
AL LT LV MK RO SI

(71) Demandeur: REDCO S.A.  
1880 Kapelle-op-den-Bos. (BE)

(72) Inventeurs:  
• Vidts, Dirk  
9600 Ronse (BE)  
• de Lhoneux, Benoît  
1367 Gerompong (BE)

(74) Mandataire:  
Vandeberg, Marie-Paule L.G. et al  
Office Kirkpatrick S.A.,  
32, Avenue Wolfers  
1310 La Hulpe (BE)

(54) **Produits façonnés en fibres-ciment et fibres de renforcement pour de tels produits et procédé de traitement de telles fibres**

(57) L'invention concerne des fibres de polypropylène pour le renforcement de produits en fibres-ciment ainsi que le procédé de traitement de ces fibres et les produits en fibres-ciment renforcé par de telles fibres.

Les fibres suivant l'invention ont subi un traitement corona et comportent, en surface, un dépôt de polymères organiques comportant des groupes polaires ; ce dépôt étant obtenu par traitement de surface à l'aide d'une dispersion aqueuse des dits polymères.

Les produits en fibres-ciment suivant l'invention présentent des caractéristiques de résistance et de travail de rupture améliorées ainsi qu'une meilleure résistance à la fissuration.

EP 1 044 939 A1

**Description**

[0001] La présente invention concerne un procédé de traitement de fibres de polypropylène pour le renforcement de produits façonnés en fibres-ciment, ainsi que la fibre ainsi traitée et les produits en fibres-ciment renforcés par cette fibre.

[0002] On réalise en fibres-ciment des produits solides façonnés les plus divers tels que, entre autres, des éléments de toiture et de façade tels que des ardoises, des plaques planes ou ondulées, des tubes et des réservoirs de stockage.

[0003] Ces produits solides façonnés sont fabriqués au départ d'une suspension aqueuse à prise hydraulique comportant des liants hydrauliques, des fibres de renforcement et éventuellement des charges. Cette suspension aqueuse est mélangée afin d'obtenir une distribution en substance uniforme des composants. La suspension est alors égouttée. Le produit frais ainsi obtenu peut ensuite être façonné, par exemple en forme de plaque plane, plaque ondulée ou en forme de tube. Par la suite, on laisse durcir le produit frais façonné dans des conditions atmosphériques ou bien encore dans des conditions de pression, de température et d'humidité spécifiques.

[0004] Le procédé de fabrication le plus répandu est le procédé Hatschek, dont la technologie, appliquée à l'origine à l'amiante-ciment, est décrite exhaustivement dans l'ouvrage "Asbestzement" de Harald Klos (Springer Verlag, 1967). D'autres procédés de fabrication sont, par exemple, les procédés Magnani, Mazza, Flow-on, d'extrusion et d'Injection.

[0005] Le procédé Hatschek est basé sur l'utilisation de machines d'égouttage à tamis cylindrique. Dans ce procédé, un mat provenant d'une suspension diluée d'amiante et de ciment contenue dans un cuvier est transféré à un feuillet, par l'intermédiaire d'un égouttoir cylindrique, et est ensuite enroulé jusqu'à l'épaisseur requise à l'aide de cylindres de formage. Pour la fabrication de feuilles ondulées, la feuille d'amiante-ciment formée sur le cylindre de formage est tranchée et détachée de ce cylindre après que l'épaisseur souhaitée a été atteinte. Cette feuille est ensuite façonnée et mise à durcir entre des formes en métal ondulé huilé.

[0006] Pour certaines applications il s'avère utile de comprimer le produit frais après sa mise en forme mais avant son durcissement (post-compression). On fait ainsi la distinction entre les produits façonnés en fibres-ciment non comprimés et les produits façonnés en fibres-ciment comprimés. Les produits façonnés en fibres-ciment comprimés ont été comprimés entre leur mise en forme et leur durcissement, sous une pression égale ou supérieure à 4,9 MPa (50 kgf/cm<sup>2</sup>). Habituellement, ces produits façonnés en fibres-ciment comprimés ont été soumis à l'état frais à des pressions entre 9,8 MPa et 24,5 MPa (entre 100 et 250 kgf/cm<sup>2</sup>).

[0007] L'amiante présente tant des propriétés de renforcement dues à sa résistance à la traction propre que des qualités de mise en œuvre en relation avec l'excellente aptitude à la dispersion dans une suspension aqueuse de ciment. Pendant le stade d'égouttage, en raison des bonnes propriétés de filtration et de la bonne affinité pour le ciment, les fibres d'amiante peuvent retenir les fines particules en suspension du mélange composite en cours de façonnage. Dans le produit final hydraté, la haute résistance en traction combinée avec le module d'élasticité élevé et le faible allongement à la rupture contribuent à conférer aux produits manufacturés en amiante-ciment leur haute résistance en flexion connue.

[0008] Toutefois, l'amiante est devenu un composant indésirable pour des raisons tenant à l'environnement et à la santé et des efforts importants ont été consacrés à des tentatives de le remplacer.

[0009] Il est dès lors souhaitable d'utiliser de nouvelles fibres comme agents de renforcement et aussi comme auxiliaires de mise en œuvre à utiliser avec les liants hydrauliques, par exemple pour le renforcement du ciment.

[0010] On n'a découvert aucune fibre naturelle ou synthétique présentant toutes les propriétés des fibres d'amiante. La résistance aux alcalis dans les solutions saturées d'hydroxyde de calcium est un critère particulier auquel doivent répondre les fibres de renforcement.

[0011] Il est encore important que les fibres puissent être dispersées aisément dans une suspension aqueuse diluée de ciment et restent aussi dispersées uniformément lors de l'apport d'autres additifs lorsque ces fibres doivent être mises en œuvre par des techniques d'égouttage pour donner des produits en fibres-ciment. La bonne dispersion des fibres est importante à la fois pour qu'elles ne forment pas d'agglomérats et que la densité de fibres soit homogène dans le produit en fibres-ciment fini, mais aussi pour que les fibres ne s'orientent pas dans une direction commune.

[0012] En effet, si les fibres adoptaient une direction préférentielle, le produit en fibres-ciment aurait alors une résistance différente selon la direction de la force de rupture.

[0013] La littérature contient déjà d'innombrables publications à propos de l'utilisation de diverses fibres organiques et inorganiques naturelles ou synthétiques. Les fibres faites de cellulose, de polyamide, de polyester, de polyacrylonitrile, de polypropylène et de poly(alcool vinylique), entre autres, ont déjà fait l'objet d'investigations pour le renforcement du ciment. De même, on connaît des travaux sur des fibres faites de verre, d'acier, d'aramide et de carbone. Parmi toutes ces fibres, aucune n'a jusqu'à présent toutes les propriétés requises, spécialement pour le ciment.

[0014] Par exemple, le verre a une faible stabilité chimique, l'acier manifeste de la corrosion et a une densité trop élevée, le carbone est trop cassant, adhère mal et est de prix élevé, la cellulose a une durabilité insuffisante, et le polyéthylène et le polypropylène ordinaire ont une résistance en traction insuffisante.

[0015] Parmi les fibres de renforcement actuellement utilisées, les fibres de polyacrylonitrile (PAN) et d'alcool polyvinyle (PVA) sont généralement préférées. Isolément ou en combinaison, ces fibres permettent de procurer un produit façonné en fibres-ciment ayant une résistance à la traction élevée en combinaison avec une ductilité acceptable. Malheureusement, les fibres de PAN et de PVA sont coûteuses et augmentent considérablement le prix de revient des produits en fibres-ciment les contenant.

[0016] Les fibres de polypropylène, ont une excellente résistance aux alcalis, même à des températures pouvant aller jusqu'à 110° C. Ce sont des fibres durables et peu coûteuses. Cependant, il est généralement affirmé que les fibres de polypropylène sont techniquement insuffisantes lorsqu'il sagit de renforcer des matériaux dont la matrice à base de ciment est relativement cassante.

[0017] On a déjà cherché à améliorer les propriétés des fibres de polypropylène notamment par l'incorporation d'additifs dans la masse des fibres. Le document JP 6-219797 de Daïwabo Create décrit des fibres de polypropylène bicomposantes contenant dans leur partie périphérique du carbonate de calcium. Dans GB-2.030.891, des particules dissemblables sont enchaînées par bombardement dans des fibres thermoplastiques.

[0018] Les documents GB-2 021 552, WO 94/20654, EP-A-0 240 167, et WO 87/04144 décrivent des produits à prise hydraulique dont les fibres de renforcement sont réalisées au départ de polymère modifié. Les fibres sont donc à chaque fois modifiées dans la masse, ce qui entraîne de nombreux désavantages.

[0019] Cette incorporation d'additifs dans la masse même des fibres de polypropylène augmente les coûts de fabrication et entraîne une modification des caractéristiques mécaniques de la fibre de renforcement, notamment en diminuant sa ténacité.

[0020] Le document EP 0 310 100 décrit également des fibres de polyoléfine contenant des particules inorganiques enchaînées dans la masse de la fibre, aucune des particules n'étant exposée à la surface de la fibre. Ces fibres sont fabriquées au départ d'un film qui peut avoir subi certains traitements de surface. Les traitements de surface mentionnés consistent en des modifications chimiques, électriques ou mécaniques de la fibre. Ce document mentionne également l'application de surfactants à la surface de la fibre.

[0021] On connaît encore des fibres de polypropylène stéréorégulier ayant une résistance à la traction élevée, (EP 0 525 737 de Daïwabo). Dans le brevet EP-A-0 537 129 sont décrits des produits manufacturés façonnés solides en ciment renforcés par ce type de fibres de polypropylène.

[0022] Un problème encore rencontré dans les produits en fibres-ciment en plaques renforcés par ce type de fibres est l'apparition de fissures dans les bords de la plaque en particulier au cours du vieillissement à long terme de ces produits.

[0023] D'autre part, le travail de rupture a une importance considérable pour l'utilisation des produits en fibres-ciment. Une valeur élevée (produit à haute ductilité) est recherchée. Une haute ductilité est, en outre, importante afin de pouvoir, le cas échéant, usiner les pièces en fibres-ciment : forer, clouer, scier, etc. Enfin, la sécurité au cours de l'utilisation des produits, tels que les toitures, s'en trouve également augmentée, car on évite ainsi des ruptures trop rapides ou trop violentes sous charge.

[0024] Dans les produits en fibres-ciment non comprimés, renforcés par des fibres de polypropylène, le travail de rupture a généralement une valeur très faible.

[0025] Au vu des raisons énumérées ci-dessus, en particulier à cause de leur faible résistance à la fissuration et de leur faible travail de rupture, l'utilisation des produits en fibres-ciment comprimés et non comprimés, dont les fibres de renforcement sont des fibres de polypropylène, est restée jusqu'à présent très limitée.

[0026] On peut noter que certaines fibres de polypropylène sont utilisées, en faible quantité, dans des produits en béton, pour réduire la fissuration du béton. On connaît par exemple une fibre commercialisée sous le nom Crackstop®. Ce type de fibre a des propriétés mécaniques insuffisantes et est donc totalement inadéquat pour renforcer des produits en fibres-ciment, tels que des éléments de toiture ou de façade.

[0027] En effet, les produits en fibres-ciment sont caractérisés par un très grand rapport surface/épaisseur. Le problème de fissuration de tels produits est donc complètement différent de celui de produits massifs en béton. Dans les produits en fibres-ciment, les fibres doivent réellement remplir une fonction de renforcement, alors que dans les produits en béton, la quantité de fibres est nettement moins importante et ne remplit pas réellement cette fonction de renforcement. De plus, les proportions des différents constituants, notamment de ciment, sont très différentes dans les produits en fibres-ciment et dans les produits en béton. De même, les conditions de mises en œuvre et les conditions d'utilisation sont tout à fait différentes.

[0028] On a maintenant découvert de façon inattendue et surprenante que des fibres de polypropylène, même ordinaire, mais ayant subi un double traitement de surface par traitement corona et par immersion dans une dispersion aqueuse de polymères, donnent de très bons résultats, c'est-à-dire qu'il est possible de réaliser un produit façonné en fibres-ciment présentant une bonne résistance, un travail de rupture élevé, et une bonne résistance à la fissuration, au moyen de fibres de polypropylène ayant subi ce traitement de surface.

[0029] L'invention a pour but de procurer des produits façonnés en fibres-ciment qui évitent les inconvénients propres à l'état de la technique connue.

[0030] Un des buts de l'invention est notamment de procurer un produit façonné en fibres-ciment présentant de bonnes propriétés mécaniques, tels qu'un travail de rupture élevé et une bonne résistance à la fissuration, à bas prix de revient.

[0031] La présente invention a pour objet une fibre de polypropylène pour le renforcement de produits façonnés en fibres-ciment fabriqués au moyen d'une composition à prise hydraulique comprenant notamment de l'eau, des liants hydrauliques et des fibres de renforcement. Les fibres suivant l'invention ont été activées en surface par un traitement corona et comprennent un dépôt de polymère organique comportant des groupes polaires et comportant de préférence des monomères oléfiniques, ce dépôt ayant été appliqué par traitement de surface à l'aide d'une dispersion aqueuse de ce polymère

[0032] De préférence, le traitement corona est effectué en pré-traitement immédiatement avant l'immersion des fibres dans la dispersion aqueuse.

[0033] Dans le présent texte, on entend par dispersion aussi bien une dispersion d'un solide dans un liquide, qu'une émulsion d'un liquide dans un liquide.

[0034] Suivant un mode d'exécution, ladite dispersion aqueuse comporte, seul ou en mélange, un polymère organique choisi parmi les homopolymères et copolymères de monomères oléfiniques modifiés après synthèse (par exemple par greffage) par des groupes polaires.

[0035] Les dits groupes polaires sont choisis, par exemple, parmi l'anhydride maléique, l'acide acrylique, ou l'acide méthacrylique.

[0036] Ladite dispersion aqueuse peut aussi comporter, seul ou en mélange, un polymère organique choisi parmi les homopolymères et copolymères de monomères oléfiniques modifiés par oxydation.

[0037] Ladite dispersion peut encore comporter, seul ou en mélange, un polymère organique choisi parmi les copolymères d'un monomère oléfinique et d'un monomère polaire, tel que, par exemple, l'acide méthacrylique et l'acide acrylique, éventuellement neutralisé par des ions.

[0038] D'une manière avantageuse, les fibres de polypropylène ayant subi ledit traitement comprennent de 0.05 à 5% en poids et de préférence de 0.15 à 1.5 % en poids du dit dépôt de polymère organique comportant des groupes polaires, par rapport au poids de fibre.

[0039] Les fibres de polypropylène suivant l'invention, ont, de manière préférée, un denier (d) compris entre 0.5 et 10, et de manière encore plus préférée entre 0.5 et 2.

[0040] Les fibres peuvent être coupées avantageusement en longueur pouvant aller de 2 à 20 mm; de préférence la longueur des fibres s'échelonne de 5 à 10 mm. La section des fibres peut être circulaire ou de forme irrégulière, par exemple en tonne de X ou Y. Les fibres peuvent être crêpées pendant qu'elles sont étirées ou après. La technique de crêpage des fibres peut inclure des opérations telles que la fausse torsion, le traitement d'enchevêtrement par courant d'air (comprenant le traitement TASLAN) ou le traitement par compression (à savoir à la boîte de bourrage).

[0041] Les fibres suivant l'invention peuvent également être obtenues par fibrillation d'un film de polypropylène extrudé. Les fibres peuvent alors présenter une forme de ruban.

[0042] Les fibres de renforcement peuvent être obtenues au départ de résine de tout type de polypropylène couramment utilisé.

[0043] Les fibres de polypropylène, ou une partie des fibres de polypropylène, peuvent éventuellement comprendre des charges. Elles peuvent éventuellement comprendre, en outre, un agent d'hydrophilisation tel qu'un sel de métal alcalin d'acryloylphosphate, tel qu'un sel de sodium ou de potassium, comportant avantageusement de 8 à 18 atomes de carbone.

[0044] Suivant une variante d'exécution, les fibres suivant l'invention, ou une partie des fibres suivant l'invention, peuvent être constituées de polypropylène hautement cristallin ayant, par exemple, une résistance à la rupture à l'état de fibres supérieure à 490 N/mm<sup>2</sup>, un rapport du poids moléculaire moyen en masse au poids moléculaire moyen en nombre (Q) < à 4.5, une teneur en constituants insolubles (HI) comprise entre 97 et 100 et une fraction de pentades isotactiques en moles (IPF) comprise entre 94 et 100.

[0045] Suivant une autre forme d'exécution de l'invention, les fibres de renforcement, ou une partie des fibres de renforcement, peuvent être des fibres de polypropylène bicomposantes, consistant, par exemple, en un noyau et une couche extérieure, dont la couche extérieure contient des particules de carbonate de métaux alcalinotérreux, tels que par exemple, le carbonate de calcium, le carbonate de magnésium ou leurs mélanges.

[0046] La présente invention a également pour objet un procédé de traitement de surface de fibres de polypropylène pour le renforcement de produits en fibres-ciment; ce procédé comportant un traitement corona, de préférence en pré-traitement, et une immersion des fibres de polypropylène dans une dispersion aqueuse de polymères organiques comportant, de préférence, des monomères oléfiniques et comportant des groupes polaires.

[0047] D'une manière avantageuse, le traitement corona consiste à faire passer les fibres avec une vitesse de défilement comprise entre environ 10 et 300 mètres par minute et de manière préférée entre environ 30 et 150 m/min. dans une décharge électrique. En particulier, cette décharge peut être créée entre une électrode portée à haute tension (10 à 25 kVolts) et à haute fréquence (10 à 40 kHz) et un cylindre relié à la terre.

[0048] D'une manière préférée, la concentration de la dispersion aqueuse du bain de traitement est de 0.5 à 40% de polymères organiques.

[0049] D'une manière particulièrement avantageuse, ledit traitement de surface est réalisé par mise en contact des fibres avec un rouleau applicateur plongeant dans un bain de traitement comportant ladite dispersion aqueuse. Toutes 5 autres formes de traitement peuvent être envisagées telles que les applications par trempage, par aspersion, ou par rideau.

[0050] Suivant la technique utilisée pour le traitement de surface, la concentration de la dispersion doit être ajustée. Pour des traitements par bains, la dispersion aqueuse a de préférence une concentration en polymères organiques comprise entre 0.5 et 10% en matières sèches. Pour des traitements de surface par aspersion, des concentrations pré-10férées de la dispersion sont par exemple comprises entre 10 et 40% en matière sèche.

[0051] Le double traitement de surface suivant l'invention peut être réalisé, au choix, avant, pendant ou après l'étape d'étrage des fibres. Suivant le cas, le traitement est réalisé sur les fibres chaudes ou refroidies.

[0052] Plusieurs traitements de surface peuvent éventuellement être prévus lors de la fabrication des fibres de ren-forcement. Généralement, le bain de traitement peut être réglé entre 20 et 80°C.

[0053] La présente invention a aussi pour objet des produits façonnés en fibres-ciment comportant des fibres de renforcement telles que décrites ci-dessus et des fibres de renforcement traitées par le procédé décrit ci-dessus.

[0054] De manière préférée, les produits en fibres-ciment comprennent de 0.3 à 4% et de manière encore préférée de 0.5 à 2.5 % en poids par rapport au mélange sec total initial, de fibres de polypropylène suivant l'invention.

[0055] Les produits en fibres-ciment conformes à l'invention peuvent comprendre de surcroît des fibres inorgani-20ques ou des fibres organiques autres que les fibres de polypropylène suivant 1 invention.

[0056] Des exemples de fibres organiques pouvant être utilisées en combinaison avec des fibres de polypropylène traitées sont les fibres de polyacrylonitrile, de poly(alcool vinylique), de polyamide, de polyester, d'aramide, de carbone et de polyoléfines.

[0057] Des exemples de fibres inorganiques pouvant être utilisées en combinaison avec des fibres de polypropylène traitées sont les fibres de verre, la laine de roche, la laine de laitier, les fibres de wallastonite, les fibres de céramique et analogues.

[0058] Pour des raisons de simplicité, il est fait référence au ciment comme liant préféré dans la présente descrip-30tion. Toutefois, tous les autres liants à prise hydraulique peuvent être utilisés au lieu du ciment. Les liants à prise hydraulique appropriés sont à entendre comme étant des matériaux qui contiennent un ciment inorganique et/ou un liant ou adhésif inorganique qui durcit par hydratation. Des liants particulièrement appropriés qui durcissent par hydratation sont notamment, par exemple, le ciment Portland, le ciment à haute teneur en alumine, le ciment Portland de fer, le ciment de trass, le ciment de laitier, le plâtre, les silicates de calcium formés par traitement à l'autoclave et les combinaisons de liants particuliers.

[0059] Des charges et additifs les plus divers qui, par exemple, peuvent améliorer le comportement d'égouttage 35 des suspensions sur les machines d'égouttage, sont fréquemment ajoutés aux liants. Des additifs possibles sont des matériaux tels que les cendres volantes, la silice amorphe, le quartz moulu, la roche moulue, les argiles, les laitiers de haut-fourneau, les carbonates, les pouzzolanes, etc. La quantité totale de charges est, de préférence, inférieure à 50 % en poids par rapport au poids total initial à l'état sec du produit.

[0060] Le produit suivant l'invention peut encore comporter, en outre, des fibres de mise en oeuvre de préférence, 40 en une quantité égale ou inférieure à 10 % en poids par rapport au poids total initial à l'état sec du produit.

[0061] Le produit suivant l'invention peut, par exemple, être un élément de toiture ou de façade, telle qu'une plaque plane, une plaque ondulée, ou tous autres éléments accessoires de formes diverses.

[0062] L'invention est décrite ci-après de façon plus détaillée à l'aide d'exemples particuliers de réalisation.

#### 45 EXEMPLES

[0063] Dans les exemples suivants, des produits en fibres-ciment comprimés (exemple 1) ou non comprimés (exemple 2), renforcés par des fibres de polypropylène traitées suivant l'invention, sont comparés à des produits en fibres-ciment réalisés avec

50 a) les mêmes fibres de polypropylène non traitées,  
b) les mêmes fibres ayant subi uniquement un traitement corona  
c) les mêmes fibres ayant subi uniquement un traitement dans un bain d'émulsion.

Bain de traitement utilisé :

## [0064]

5 Bain (1) : Composition MICHEM® emulsion 94340-E de Michelman Int'l & Co., diluée avec de l'eau, jusqu'à une concentration de 4% de matières sèches.

10 Celle-ci est une dispersion aqueuse comportant du polypropylène greffé à l'anhydride maléique du type Epolene® E-43 de Eastman Chemical. La dispersion a les caractéristiques suivantes :

- 10 - agents émulsifiants : non ioniques
- taille moyenne des particules : 40 nm
- pH : 7.5 - 9.0

15 D'autres bains pourraient être utilisés tels que par exemple :

15 Bain 2) : composition n° M 59840 de Michelman Int'l & Co., diluée avec de l'eau jusqu'à une concentration de 4% de matières sèches, à laquelle a été ajouté 0.1 % de surfactant du type Silwet® L-77 de OSI Specialties.

20 La composition n° M 59840 est une dispersion aqueuse comportant un copolymère d'éthylène-propylène greffé à l'anhydride maléique du type A-C® X 597 de Allied Signal.

25 Bain 3) : composition n° M 93935 de Michelman Int'l & Co., diluée avec de l'eau jusqu'à une concentration de 4% de matières sèches, à laquelle a été ajouté 0.1 % de surfactant du type Silwet® L-77 de OSI Specialties.

La composition M 93935 est une dispersion aqueuse comportant un polyéthylène haute densité (HDPE) oxydé du type AC® 392 HDPE de Allied Signal. La dispersion a les caractéristiques suivantes :

- 25 - agents émulsifiants : non ioniques
- taille moyenne des particules : 40 nm
- pH : 9.0 - 10.5

30 Bain 4) : Composition Aquacer 524 de Byk-Cera, diluée avec de l'eau jusqu'à une concentration de 4% de matières sèches.

Celle-ci est une dispersion aqueuse comportant du polypropylène greffé à l'anhydride maléique du type Epolene® E-43 de Eastman Chemical. La dispersion comporte des agents émulsifiants anioniques.

35 Bain 5) : composition Aquacer 841 de Byk-Cera, diluée avec de l'eau jusqu'à une concentration de 4% de matières sèches.

Celle-ci est une dispersion aqueuse comportant du polypropylène greffé à l'anhydride maléique du type Epolene® E-43 de Eastman Chemical. La dispersion comporte des agents émulsifiants cationiques.

40 Bain 6) : Composition Aquaseal® 1127 de Paramelt B.V., diluée jusqu'à une concentration en matières sèches de 4%.

Cette composition est une dispersion aqueuse d'un copolymère d'éthylène et d'acide méthacrylique.

45 Bain 7) : Composition Aquaseal® 1088 de Paramelt B.V., diluée jusqu'à une concentration en matières sèches de 4%.

Cette composition est une dispersion aqueuse d'un copolymère d'éthylène et d'acide méthacrylique neutralisé par les ions Na<sup>+</sup> (ionomère).

50 Bain 8) : composition Nuwet® 500 de OSI Specialties, Inc., à une concentration de 15g/l de solution. Cette composition comporte au minimum 65% de polydiméthylsiloxane organique modifié, au maximum 20% d'oxyde de poly-alkylène et au maximum 20% d'alkyle éthoxylé.

55 Bain 9) : mélange de 0,35% de la composition Silastol® cut 5A (ester de polyglycole d'acide gras) à une concentration de 15g/l et de 0,15% de la composition Silastol® cut 5B (mélange de phosphates d'alcool gras) à une concentration de 4g/l, toutes deux de la société Schill and Seilacher.

Préparation des fibres de polypropylène

[0065] Des granulés de résine de polypropylène standard (point de fusion 165°C, indice de fluidité ou "melt flow index" (MFI) de 25) sont chauffés dans une extrudeuse (la température en bout d'extrudeuse variant entre 240°C et 280°C) et filées de manière classique.

[0066] Les fibres sont alors étirées avec des équipements classiques.

[0067] Suivant un premier procédé de préparation, le filage et l'étirage des fibres sont réalisés de manière discontinue. Suivant un autre procédé de préparation, le filage et l'étirage sont réalisés de manière continue.

[0068] Les fibres ont alors les caractéristiques suivantes :

- 10 - titre : 1.18 dtex
- ténacité : 730 N/mm<sup>2</sup>
- module initial : 7460 N/mm<sup>2</sup>
- elongation à la rupture : 19.0 %

[0069] Après étirage, les fibres passent en continu dans un arc électrique créé par une machine corona du type Ahlbrandt® type TG100 avec les paramètres de réglage suivants :

vitesse de défilement des fibres : 50m/min.

20 puissance : 0,8 kWatt

tension : 14 kVolt

distance entre les électrodes : 1,2 mm.

[0070] Les fibres sont ensuite imprégnées du bain de traitement (1) décrit ci-dessus par contact avec un rouleau applicateur plongeant dans ce bain de traitement. Les fibres passent ensuite entre des rouleaux qui expriment l'excédent de dispersion. La quantité de matière sèche du bain de traitement appliquée sur les fibres par ce traitement est d'environ 0.15% à 1.5% en poids par rapport au poids de fibre.

[0071] Cette concentration est mesurée par résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'aide d'un appareil commercial OXFORD NMR QP 20+. Cet équipement est utilisé de manière standard pour quantifier les finitions de surfaces appliquées sur les fibres, notamment dans la technologie textile. Cet appareil est conçu pour déterminer la concentration d'un composant déterminé, qui contient des protons dans sa structure moléculaire.

[0072] Les fibres sont ensuite coupées de manière classique à une longueur d'environ 6 mm avant d'être utilisées dans les mélanges de matériaux de construction.

[0073] Dans cet exemple, le traitement corona et l'imprégnation avec le bain d'émulsion sont réalisés après l'étirage des fibres, mais il est également possible de réaliser ces traitements pendant l'étape d'étirage ou directement après le filage, avant étirage.

Préparation des mélanges et mise en oeuvre sur machine Hatschek.

40 [0074] Les composés suivants sont mélangés dans de l'eau :

- 77.2 % de ciment,
- 1.8 % de fibres de polypropylène traitées en surface avec l'un des bains décrits ci-dessus,
- 3.0 % de pâte de cellulose Kraft raffinée jusqu'à 65°SR (Schopper-Riegler),
- 45 - 3.0 % de silice amorphe, et
- 15% de cendres volantes.

[0075] Les concentrations données sont les concentrations en solides par rapport à la matière sèche totale.

[0076] On dilue cette suspension avec de l'eau jusqu'à une concentration de 30 g par litre et on la transfère ensuite au cuvier d'une machine Hatschek.

[0077] Peu avant l'introduction de la suspension dans le cuvier, on ajoute 200 ppm d'un agent de flocculation de type polyacrylamide pour améliorer la rétention du ciment.

[0078] On produit des plaques à l'aide de la machine par 22 tours du cylindre de formage.

[0079] Les plaques sont ensuite pressées entre des moules en acier huilé dans une presse sous une pression spécifique appliquée de 180 bars (17.7 MPa), jusqu'à une épaisseur moyenne de 5.5 mm.

[0080] On fait durcir les feuilles sous couverture de matière plastique pendant 14 jours dans une humidité relative de 100% à 20°C.

Essais mécaniques de résistance à la flexion et à la fissuration

[0081] On exécute les essais mécaniques sur des plaques humides c'est-à-dire après immersion pendant 3 jours dans de l'eau. On détermine tout d'abord la résistance en flexion des échantillons sur une machine d'essai mécanique au cours d'un essai classique de flexion sur trois points.

[0082] L'appareil enregistre la courbe contrainte-déformation. Le travail de rupture sous charge maximum (IMOR) exprimé en joules par m<sup>2</sup> (J/m<sup>2</sup>) est l'intégrale de la fonction contrainte-déformation jusqu'à la charge de rupture. Les résultats sont présentés dans le tableau I ci-dessous.

[0083] On détermine également la résistance à la fissuration par un test de vieillissement (en alternance chaleur-eau) inspiré de la norme EN 492 mais rendu plus sévère.

[0084] A cet effet, une série de plaques en fibres-ciment fabriquées sur une machine Hatschek, comprimées et laissées à durcir sous atmosphère humide pendant 14 jours comme décrit ci-dessus sont découpées en carrés de 40 cm \* 27 cm. Une toiture est montée à l'aide de 9 plaques, de manière classique, c'est-à-dire partiellement superposées.

[0085] Le test consiste à soumettre cette toiture à 30 cycles de 6 heures comprenant

15 - 2h55 de chaleur (70°C +/- 5°C),  
 - 5 min. d'arrêt,  
 - 2h55 d'arrosage avec une eau à température ambiante (2,5 l/m<sup>2</sup>.min),  
 - 5 min. d'arrêt.

20 [0086] Les ardoises sont alors démontées, empilées et exposées pendant 24 heures à une atmosphère de 100 % en CO<sub>2</sub>. Les ardoises sont ensuite remontées en toiture et soumises à une nouvelle série de 30 cycles chaleur-eau de 6 heures comme décrits ci-dessus.

[0087] Les fissures apparaissant sur la face exposée (non superposée) des ardoises sont alors mesurées et additionnées pour les 9 plaques.

25 [0088] Les résultats sont donnés au tableau I ci-après.

TABLEAU I

Traitements	Résistance MOR (MPa)	Travail de rupture (IMOR) (J/m <sup>2</sup> )	Longueur totale des fissures pour 9 plaques (cm)
Aucun	20,4	5510	58
corona uniquement	19,4	5550	55
Bain 1 uniquement	20,7	6020	47
corona et bain 1	21,8	6530	15

40 EXEMPLE 2Préparation des mélanges et mise en oeuvre sur machine Hatschek.

45 [0089] Le même procédé de préparation que celui décrit pour l'exemple i est utilisé ici, mis à part le fait que les produits ne sont pas comprimés.

[0090] Les plaques produites à l'aide de la machine Hatschek sont donc directement mises à durcir sans étape de pressage intermédiaire.

[0091] Les tests mécaniques sont effectués sur des plaques à l'état sec, à l'air.

50 [0092] Les résultats sont rassemblés dans le tableau II ci-dessous.

TABLEAU II

Traitements	Résistance MOR (Mpa)	Travail de rupture (IMOR) (J/m <sup>2</sup> )	Longueur totale des fissures pour 9 plaques (cm)
Aucun	16,3	380	65

TABLEAU II (suite)

Traitements	Résistance MOR (Mpa)	Travail de rupture (IMOR) (J/m <sup>2</sup> )	Longueur totale des fissures pour 9 plaques (cm)
corona uniquement	16.4	392	63
Bain 1 uniquement	17.1	1220	50
corona et bain 1	18.3	1830	21

5 [0093] Pour les produits en fibres-ciment comprimés (exemple 1) comme pour les produits non comprimés (exemple 2), on peut déduire des tableaux I et II ci-dessus, que le traitement de surface des fibres de polypropylène ordinaire à l'aide du bain de polymère organique, procure au produit fini une augmentation de la résistance et surtout du travail de rupture par rapport au produit dont les fibres n'ont pas subi de traitement.

10 15 [0094] Pour les produits dont les fibres ont subi un traitement double (corona + bain), l'amélioration du travail de rupture est encore nettement plus importante. Ceci est particulièrement surprenant puisque le traitement corona en lui-même n'a pas montré d'amélioration significative.

20 [0095] De même, les valeurs mesurées de longueur totale des fissures pour les produits en fibres-ciment comprimés ou non comprimés dont les fibres ont subi le traitement par bain seul montrent une diminution des fissures par rapport au produit dont les fibres n'ont pas été traitées. L'amélioration de la résistance à la fissuration est par contre très marquée pour les produits dont les fibres ont subi le double traitement. Ce résultat est également très surprenant car le traitement corona seul n'a pas apporté d'amélioration significative de la résistance à la fissuration non plus.

25 [0096] L'invention permet donc avec un traitement de surface, simple et peu coûteux, des fibres de polypropylène, d'augmenter la résistance, le travail de rupture et d'améliorer la résistance à la fissuration des produits en fibres-ciment renforcés par ces fibres. Ce traitement peut être appliqué à tout type de fibre de polypropylène.

30 [0097] Les effets de ce traitement sont particulièrement inattendus. Malgré le très court temps de contact des fibres avec la composition du bain de traitement, l'adhésion des particules sur la fibre semble être importante. Ces effets sont d'autant plus inattendus que, malgré le mélange des fibres et du ciment dans une grande quantité d'eau et sous agitation importante, lors de la fabrication des produits en fibres-ciment, l'effet du traitement des fibres est conservé.

#### Revendications

1. Fibre de polypropylène pour le renforcement de produits en fibres-ciment, caractérisée en ce que sa surface est rendue réactive par la combinaison d'un traitement corona et d'un dépôt de polymère organique comportant des groupes polaires, ce dépôt étant appliqué par traitement de surface à l'aide d'une dispersion aqueuse de ce polymère.
2. Fibre suivant la revendication 1, caractérisée en ce que ledit polymère organique comporte des monomères oléfiniques.
3. Fibre suivant la revendication 2, caractérisée en ce que ledit polymère organique est choisi parmi les homopolymères et copolymères de monomères oléfiniques modifiés après synthèse par des groupes polaires.
4. Fibre suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les dits groupes polaires sont choisis parmi l'anhydride maléique, l'acide acrylique, ou l'acide méthacrylique.
5. Fibre suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit polymère organique est choisi parmi les homopolymères et copolymères de monomères oléfiniques modifiés par oxydation.
6. Fibre suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit polymère organique est choisi parmi les copolymères d'un monomère oléfinique et d'un monomère polaire, éventuellement neutralisé par des ions.
7. Fibre suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que son denier (d) est compris entre 0.5 et 10.
8. Fibre suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que sa longueur est comprise entre 2 et 20 mm.

9. Fibre suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit dépôt représente de 0.05 à 5 % en poids de matière sèche par rapport à la matière sèche de la fibre.
- 5 10. Procédé de traitement de surface de fibres de polypropylène pour le renforcement de produits en fibres-ciment, caractérisé en ce que les fibres de polypropylène subissent un traitement corona et sont mises en contact avec une dispersion aqueuse de polymères organiques comportant des groupes polaires.
- 10 11. Procédé suivant la revendication précédente, caractérisé en ce que le traitement corona et le traitement dans la dispersion aqueuse sont réalisés après étirage des filaments de polypropylène.
- 15 12. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 10 et 11, caractérisé en ce que le traitement corona consiste à faire passer les fibres dans une décharge électrique.
13. Procédé suivant la revendication précédente, caractérisé en ce que ladite dispersion aqueuse comporte de 0.5 à 15 40 % de polymères organiques.
14. Produit façonné en fibres-ciment fabriqué au moyen d'une composition à prise hydraulique comprenant de l'eau, des liants hydrauliques et des fibres de renforcement suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9.
- 20 15. Produit façonné en fibres-ciment fabriqué au moyen d'une composition à prise hydraulique comprenant de l'eau, des liants hydrauliques et des fibres de renforcement traitées avec le procédé de traitement suivant l'une quelconque des revendications 10 à 13.
- 25 16. Produit suivant l'une quelconque des revendications 14 et 15, caractérisé en ce qu'il comprend de 1 à 5% en poids par rapport au mélange sec total initial, de fibres de renforcement.
17. Produit suivant l'une quelconque des revendications 14 à 16, caractérisé en ce qu'il consiste en une plaque ondulée ou plane.

30

35

40

45

50

55



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 99 20 1119

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE
Y	US 4 310 478 A (BALSLEV JORGEN ET AL) 12 janvier 1982 (1982-01-12) * colonne 2, ligne 45 - colonne 3, ligne 60 *	1-4, 10, 12-15	C04B16/06 //(C04B16/06, 20:02,20:10)
Y	US 4 404 314 A (JABLONER HAROLD) 13 septembre 1983 (1983-09-13) * colonne 1, ligne 26 - ligne 33 * * colonne 7, ligne 6 - ligne 27 * * colonne 7, ligne 44 - ligne 64 * * colonne 8, ligne 17 - ligne 36 *	1-4, 10, 12-15	
A	EP 0 225 036 A (MTA TERMESZETTU DOMANYI KUTATO ;EPITESTUDOMANYI INTEZET (HU)) 10 juin 1987 (1987-06-10) * page 4, ligne 1 - ligne 22 *	1, 10, 13-15	
A	EP 0 228 365 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 8 juillet 1987 (1987-07-08) * page 7, ligne 30 - ligne 32 *	1	
D	& WO 87 04144 A		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES
D, A	EP 0 310 100 A (DANAKLON AS) 5 avril 1989 (1989-04-05) * page 4, ligne 17 - ligne 48 * * page 7, dernière ligne - page 8, ligne 13 *	1	C04B
<p>Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications</p>			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
LA HAYE	3 septembre 1999	Theodoridou, E	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non écrite P : document intercalaire			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.

EP 99 20 1119

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européen visé ci-dessus.

Cesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Ces renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

03-09-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 4310478 A	12-01-1982	AU	4878979 A	10-01-1980
		BE	877534 A	05-11-1979
		BR	7904356 A	25-03-1980
		CH	640777 A	31-01-1984
		DE	2927238 A	17-01-1980
		DK	287079 A, B,	08-01-1980
		FI	792145 A, B,	08-01-1980
		FR	2430465 A	01-02-1980
		GB	2026379 A, B	06-02-1980
		IE	48772 B	15-05-1985
		IT	1122057 B	23-04-1986
		LU	81471 A	31-10-1979
		NL	7905303 A, B,	09-01-1980
		SE	430898 B	19-12-1983
		SE	7905930 A	08-01-1980
US 4404314 A	13-09-1983	CA	1183659 A	12-03-1985
		EP	0083984 A	20-07-1983
		JP	1656999 C	13-04-1992
		JP	3017955 B	11-03-1991
		JP	58126373 A	27-07-1983
EP 0225036 A	10-06-1987	AUCUN		
EP 0228365 A	08-07-1987	US	4710540 A	01-12-1987
		US	4861812 A	29-08-1989
		AU	6846487 A	28-07-1987
		CA	1277082 A	27-11-1990
		DK	460587 A	03-09-1987
		JP	63502993 T	02-11-1988
		WO	8704144 A	16-07-1987
		US	4952631 A	28-08-1990
EP 0310100 A	05-04-1989	AT	75464 T	15-05-1992
		AU	2544188 A	18-04-1989
		CA	1325087 A	14-12-1993
		CS	8806388 A	18-11-1992
		DE	3870564 D	04-06-1992
		DK	81590 A	29-05-1990
		WO	8902879 A	06-04-1989
		GR	89300155 T	12-03-1990
		GR	3005187 T	24-05-1993
		HK	46296 A	22-03-1996
		IE	61332 B	02-11-1994
		IN	172063 A	27-03-1993
		JP	2688434 B	10-12-1997

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.

EP 99 20 1119

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

03-09-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0310100 A		JP 3501393 T KR 9600788 B MX 13223 A PH 24341 A PT 88613 A,B SK 278457 B US 5330827 A	28-03-1991 12-01-1996 28-02-1994 13-06-1990 31-07-1989 04-06-1997 19-07-1994

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82